BEITRÄGE ZUR KENNTNIS
DES
α-DINITROCHLORBENZOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
VORGELEGT EINER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
ZU
FREIBURG IN BADEN
VON
MAX LASSBERG
AUS BERLIN.

BERLIN.
BERLINER BUCHDRUCKEREI-ACTIEN-GESELLSCHAFT
SETZERINNEN-SCHULE DES LETTE-VEREINS.

1881

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0142

Als Ausgangsmaterial für die im folgenden beschriebenen Untersuchungen diente das seit längerer Zeit bekannte aber erst neuerdings eingehend studierte

α-Dinitrochlorbenzol $C_6 H_3 (NO_2)_2 Cl$.

Die erste Angabe darüber veröffentlichten Laurent und Gerhardt in 1850 (Ann. Chem. Pharm. 75. S. 79) wo sie mitteilten, dass bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Nitrophenessäure ein Körper entstehe, den sie Binitrophenylchlorür nennen aber nicht näher beschreiben. Während der folgenden Jahre enthält die Litteratur nichts über die neue Verbindung; erst 1868 giebt Jungfleisch (Jahresb. ü. Fortschr. Chem. 21. S. 345) ein Verfahren an, mittelst dessen er bei Behandlung von α-Mononitrochlorbenzol — gewonnen durch Nitration von Chlorbenzol — mit Salpetersäure ein α-Dinitrochlorbenzol darstellen konnte, für das er den Schmelzpunkt bei 50° C., den Siedepunkt zu 315° C. anführte. Nachdem es dann im Jahre 1869 Clemm (Jour. pr. Chem. 108. S. 320) gelungen war, einerseits aus Chlorbenzol und andrerseits aus Dinitrophenol dasselbe Dinitrochlorbenzol vom Schmelzpunkt 48—50° C. zu erhalten — beide Körper lieferten bei Behandlung mit Alkalien das gleiche Dinitrophenol, — mehrten sich die Veröffentlichungen über α-Dinitrochlorbenzol. So teilt Clemm im Verlauf seiner Untersuchungen bereits 1870 im Jahresb.

ü. Fortschr. Chem. 23. S. 521 mit, dass bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dinitrophenol auch Dinitrochlorbenzol entstehe. Ferner gaben Engelhardt und Latschinoff in demselben Jahresb. S. 541 an, dass Dinitrophenol bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid keine phosphorsaure- sondern eine Chlorverbindung bilde, welche der Formel $C_6 H_3 (NO_2)_2 Cl$ entspricht und mit dem von Jungfleisch dargestellten α-Dinitrochlorbenzol identisch ist. Abweichend von den oben erwähnten Angaben über den Schmelzpunkt fanden diese Verfasser selben für den von ihnen erhaltenen Körper schon bei 33° C.; scheinen also kein ganz reines Produkt gehabt zu haben. Ebenso wie Clemm erhielten Engelhardt und Latschinoff bei Behandlung ihres Dinitrochlorbenzols mit Natriumkarbonatlösung Dinitrophenol.

Die in der nächsten Zeit ausgeführten Untersuchungen liefen darauf hinaus, Aufschluss über die Reaktionsfähigkeit des Chloratoms im α-Dinitrochlorbenzol zu geben. Die Erfahrung hatte gelehrt, dass in den halogenisierten aromatischen Verbindungen, in denen ein Halogenatom an einem aromatisch gebundenen Kohlenstoffatom lagert, das erstere sehr fest gebunden ist. Im strengen Gegensatz zu den einfach halogensubstituierten fetten Körpern gelingt es nicht, das Chloratom z. B. im Monochlorbenzol durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge, mit Ammoniak, Natriumsulfit u. s. w. umzusetzen. Es war daher von besonderem Interesse in dem α-Dinitrochlorbenzol einen Körper gefunden zu haben, welcher das Chloratom offenbar in aromatischer Bindung enthält und dieses verhältnismässig leicht gegen Atomgruppen wie Hydroxyl u. s w. auszutauschen gestattet. Konnte aus dieser Erfahrung unzweifelhaft gefolgert werden, dass nur das gleichzeitige Vorhandensein zweier Nitrogruppen in demselben Molekül die Beweglichkeit des Chloratoms bedingt, so musste

das Interesse an diesen Beobachtungen noch erhöht werden, als experimentell nachgewiesen wurde, dass nicht unter allen Umständen das Vorhandensein zweier Nitrogruppen solchen Einfluss auf die Reaktionsfähigkeit von aromatisch gebundenen Halogenatomen ausübt, sondern dass eine ganz bestimmte Beziehung der ersteren zu den letzteren nötig ist, um genannte Erscheinung hervorzubringen.

A. Laubenheimer gelang es im Jahre 1875 (Berl. Ber. IX. S. 1623) durch Nitration von Meta-chlornitrobenzol — aus Nitrobenzol mittels Chlorierung erhalten — ein zweites, dem Dinitrochlorbenzol isomeres, β-Dinitrochlorbenzol darzustellen, welches bei der Einwirkung von Kali, Ammoniak u. s. w. ein ganz verschiedenes Verhalten zeigt: Denn bei der Umsetzung dieser Reagentien mit der β-Verbindung tritt bekanntlich nicht das Chloratom in Wirkung, sondern eine Nitrogruppe fällt der Substitution durch einen Hydroxyl — oder Ammoniak Rest u. s. w. anheim.

Durch eine Reihe anderer Parallelversuche mit α und β Dinitrochlorbenzol wurde das verschiedene Verhalten der Isomeren bestätigt und der Schluss gerechtfertigt, dass die Beweglichkeit der an den Benzolkern getretenen Atome bez. Atomgruppen wesentlich durch die Stellung bedingt ist.

Gleichzeitige Forschungen, die mit anderen halogenisierten aromatischen Nitroverbindungen angestellt wurden, bewahrheiteten diese Schlussfolgerungen und lehrten, dass z. B. im Trinitrochlorbenzol — Pikrylchlorid —

$$C_6 H_2 (NO_2)_3 Cl.$$

das Vorhandensein von drei Nitrogruppen im Molekül die Beweglichkeit des Chloratoms noch erhöhen könne. Engelhardt und Latschinoff zeigten (Jahresb. ü. Fortschr. Chem. 23. 1870. S. 521), dass in diesem Trinitrochlor-

benzol das Halogen schon beim Kochen mit Wasser durch Hydroxyl ersetzt würde.

Für das α-Dinitrochlorbenzol ist die Umsetzung des Chloratoms mittels folgender Reagentien festgestellt: Durch alkoholische Kaliumhydratlösung, langsamer durch Natriumkarbonat (Clemm, Berl. Ber. 1870. III. S. 127); durch alkoholisches Ammoniak (C. Willgerodt. Berl. Ber. 1876. IX. S. 978); durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff, von alkoholischem Ammonium — und Kaliumsulfid sowie von Kaliumsulfhydrat (Beilstein und Kurbatow, Berl. Ber. 1877. X. S. 1992). Ferner geht der Austausch des Halogens ohne Schwierigkeit vor sich bei Behandlung des α-Dinitrochlorbenzols mit Schwefelwasserstoff und Anilin; letzerer Versuch wurde sowohl von C. Willgerodt (Berl. Ber. 1876. IX. S. 977) als auch von Beilstein und Kurbatow (Berl. Ber. 1877. X. S. 1992) ausgeführt. Die Angaben der Letzteren weichen von denen C. Willgerodts insofern ab, als dieser die Thihydrylverbindung, das α-Dinitrophenylmercaptan HS. $C_6 H_3 (NO_2)_2$ erhalten hat, jene aber finden, dass bei der von ihnen beobachteten Reaktion aus 2 Molekülen α-Dinitrochlorbenzol die Chloratome ausgetreten sind und ein Schwefelatom deren Stelle eingenommen hat, so dass ein Tetranitrodiphenylsulfid

$$C_6 H_3 (NO_2)_2 — S — C_6 H_3 (NO_2)_2$$

entstanden ist.

Maikopar (Berl. Ber. 1873. VI. S. 564) gelang es aus α-Dinitrochlorbenzol durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge und Phenol den Phenylaether des Dinitrophenols von der Formel $C_6 H_3 (NO_2)_2 OC_6 H_5$ darzustellen.

Claus und C. Willgerodt (Berl. Ber. 1875 VIII. S. 530. vergl. C. W. Jahresb. f. 1879. S. 514) erhielten dann in 1875 durch Einwirkung von Oxyanthrachinon —

und Alizarinkali auf α-Dinitrochlorbenzol die Dinitrophenolaether des Oxyanthrachinons und Alizarins.

Ferner lehrte C. Willgerodt (Berl. Ber. XII. 1879. S. 762 ff.) eine allgemeine Darstellungsweise der α-Dinitrophenylaether kennen: er löst α-Dinitrochlorbenzol in einer bestimmten Alkoholart auf und fügt eine berechnete Menge Aetzkali hinzu, die in derselben Alkoholart gelöst ist, so dass Molekül auf Molekül reagieren kann, die Einwirkung vollzieht sich sofort oder doch beim Erwärmen.

Endlich sei noch angeführt, dass Mainzer (Berl. Ber. 1879. XII. S. 1925) aus α-Dinitrochlorbenzol und Natriumacetessigaether einen Dinitrophenylacetessigsäureaethylaether der Formel $[C_6 H_3 (NO_2)_2] C_2 H_3 OCH. COO C_2 H_5$ erhalten hat.

In allen diesen angeführten Reaktionen zeigt das α-Dinitrochlorbenzol in der Funktionsweise seines Halogenatoms eine auffallende Übereinstimmung mit den einfach halogenisierten fetten Verbindungen. Zum ersten Male wurde ein in diesem Sinne abweichendes Verhalten von Claus und Cole (Cole. Inaug. Diss. Freiburg 1878) beobachtet, als sie versuchten durch Einwirkung von Kaliumcyanid im α-Dinitrochlorbenzol das Halogenatom durch den Cyanrest zu ersetzen. Allerdings musste bei diesen Versuchen von vornherein an die von V. v. Richter (Berl. Ber. 1871. IV. S. 21 und Berl. Ber. 1875 VIII. S. 1418) mit mononitrierten halogenisierten Benzolderivaten und bei der Darstellung der sogenannten Cyaninverbindungen gemachten Erfahrungen, nach denen sich die Wirkung des Kaliumcyanid auf eine oder beide Nitrogruppen wirft, gedacht werden; das tritt jedoch im wesentlichen nicht ein, sondern der Hauptreaktion nach entsteht vielmehr Dinitrophenol, indem das Kaliumcyanid einfach wie freies Alkali wirkt. Obgleich sich demnach die Reaktion

wirklich auf das Halogenatom erstreckt, gelingt es trotzdem nicht, der einfachsten Vermutung entsprechend, die Cyangruppe an Stelle des Chloratoms einzuführen.

Infolge dieser interessanten Beobachtungen wurden auf gütige Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Claus Studien über eine Reihe weiterer Reaktionen unternommen, um zu prüfen, wie sich das α-Dinitrochlorbenzol anderen Reagentien gegenüber verhält, welche einerseits mit nur halogenisierten aromatischen Verbindungen, andererseits mit halogensubstituierten Fettkörpern glatte Umsetzungen gaben.

Das zu den folgenden Versuchen dienende α-Dinitrochlorbenzol wurde nach der Methode von Jungfleisch (vergl. S. 1.) aus Chlorbenzol dargestellt und nur die vollständig reine, in schön gelben, rhombischen Prismen krystallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 53,4° C. verwendet

Zunächst erschien in erster Linie die Aufgabe interessant, zu untersuchen, ob das α-Dinitrochlorbenzol der Fittigschen Reaktion (Jahresb. ü. Fortschr. Chem. 1862. S. 417.), die ja im allgemeinen für fett- wie aromatisch gebundene Halogenatome zutreffend ist, noch folgt; es musste dann Tetranitrodiphenyl entstehen, vielleicht identisch mit der von Losanitsch (Berl. Ber. 1871. IV. S. 404) durch Nitrieren des Diphenyls erhaltenen Verbindung.

Zu dem Zweck wurde α-Dinitrochlorbenzol in etwa dem sechsfachen Gewicht vollkommen wasser- und alkoholfreien Aethers gelöst. In das mit Rückflusskühler verbundene Kölbchen wurden unter Erwärmen nach und nach dünne, blanke, mit Fliesspapier gut abgetrocknete Stücke metallischen Natriums mit Anwendung grösster Vorsicht — um die Wasserdämpfe der Reaktion fern zu halten — eingetragen. Allmählich bedeckt sich das seinen Glanz verlierende Natrium mit einer rotgefärbten dünnen Kruste, jedoch so, dass un-

zweifelhaft nur die Oberfläche der Natriumstückchen angegriffen wird. Die Flüssigkeit nimmt im Verlauf der Reaktion eine dunkle Farbe an. Trotz eines sehr grossen Überschusses von Natrium kann man immer nur sehr geringe Mengen α-Dinitrochlorbenzol zur Umsetzung bringen; der weitaus grösste Teil des letzteren scheidet sich beim Eindunsten der abgegossenen Aetherlösung unverändert (Smp. 53 – 54° C.) wieder ab. Um den neugebildeten Körper, welcher sich nur teilweise von den fest an den Glaswandungen sitzenden Natriumstücken abschuppen lässt, zu erhalten, war es stets nötig das Gefäss zu zerschlagen. Bei dem Abkratzen des roten Überzuges vom Natrium ist es nicht zu vermeiden, dass dieses grösstenteils in Natriumhydroxyd verwandelt wird, wovon der rote Körper nie ganz getrennt werden kann. Weder Lösungsmittel entfernen das Natriumhydrat, noch auch gelingt es, selbes mechanisch fortzuschaffen. Selbst durch grösste Vorsicht und Schnelligkeit beim Arbeiten war es nicht zu ermöglichen, ein einheitliches, zu näheren Untersuchungen geeignetes Produkt aus diesem Versuch zu erzielen. Wenn es demnach auch nicht gelang, die Natur dieses nur in geringer Menge auftretenden Umsetzungsproduktes festzustellen, so genügen doch die beschriebenen Beobachtungen, um mit aller Sicherheit — und darum handelte es sich zunächst — festzustellen, dass für eine Einwirkung von Natrium in aetherischer Lösung das Halogenatom des α-Dinitrochlorbenzols nicht mehr in der Weise zugänglich ist, wie es allgemein für aromatisch gebundene Chloratome gilt, wenn nicht zugleich Nitrogruppen in dem Molekül enthalten sind.

Es lag nahe nach diesem von der Voraussetzung abweichenden Ergebnis zu studieren, in welcher Weise sich das α-Dinitrochlorbenzol gegen die seit einigen Jahren in unsere Wissenschaft eingeführte Reaktion von Friedel und

Crafts (Compt. rend. 1877. T. 84. II. S. 74. 1877. T. 85. II. S. 1392. 1450) verhält und zu versuchen, ob es bei Einwirkung von Aluminiumchlorid und Benzol gelingt, das Halogenatom im α-Dinitrochlorbenzol durch einen Phenylrest zu ersetzen.

Zur Ausführung dieses Versuches wurde α-Dinitrochlorbenzol in etwa 5—6 Teilen entwässerten Benzols gelöst und die Flüssigkeit in einem, mit Rückflusskühler versehenen Kolben unter allmählichem Zusatz von Aluminiumchlorid längere Zeit erhitzt. Nach und nach färbte sich die Lösung unter sehr schwacher Entwicklung von Salzsäure durch gelb und rot hin dunkelbraun. Nach einigen Stunden entfernte man den Kolben vom Wasserbade, versetzte die Flüssigkeit mit der gleichen Menge Wassers und trennte die ungleich gefärbten Schichten sehr sorgfältig mittels Scheidetrichter. Die Benzollösung hinterliess beim Eindampfen einen an der Oberfläche eigentümlich schillernden, braunschwarzen Rückstand, aus dem bei langsamer Sublimation kleine gelbe Krystalle erhalten wurden, die sich durch ihren bei 53 – 55° C. liegenden Schmelzpunkt als unverändertes α-Dinitrochlorbenzol auswiesen. Der im Kolben hinterbliebene dunkle Rückstand wurde durch Benzol vom Aluminiumchlorid getrennt. Man erhält dann ganz geringe Spuren eines nicht einheitlichen, durch Lösungsmittel nicht zu reinigenden Körpers, von dessen genauer Untersuchung wegen zu geringer Ausbeute und sehr unangenehmer Bearbeitung Abstand genommen werden musste. Es zeigte sich demnach auch bei Anwendung dieser Reagentien das Halogenatom des α-Dinitrochlorbenzols unzugänglich.

Weiteren Versuchen lag die Absicht zu Grunde, festzustellen, ob die oftmals beobachtete Beweglichkeit des Halogens im α-Dinitrochlorbenzol auch dem Kaliumnitrit

gegenüber bestände; es müsste dann Trinitrobenzol, bez. der Salpetrigsäureäther des Dinitrophenols erhalten werden können. Gleichzeitig musste es von Interesse sein, die etwa mit Kaliumnitrit auftretende Reaktion mit der, daneben vorzunehmenden Einwirkung von Nitrosilber auf α-Dinitrochlorbenzol vergleichen zu können.

α-Dinitrochlorbenzol und Kaliumnitrit werden (beide in ganz reinem und trockenem Zustande) in einem Mörser innig zerrieben, es findet hierbei weder Erwärmung noch Reaktion statt. Das Gemenge wurde zunächst nur auf etwa 50—55° C. erhitzt. Man liess dann, sobald das α-Dinitrochlorbenzol vollständig geschmolzen war, erkalten und zog die Masse mit Aether aus. Dieser hinterliess beim Verdunsten nur unverändertes α-Dinitrochlorbenzol und zwar genau die zum Versuch genommene Menge. Als man das Gemenge dagegen bei einem vorläufigen Versuch auf höhere Temperatur erwärmte, bräunte es sich allmählich und explodierte bei ungefähr 250° C. mit grosser Heftigkeit. Bei anderen, genau beobachteten, Versuchen traten folgende Erscheinungen auf: Oberhalb des Dinitrochlorbenzol-Schmelzpunktes färbte sich das Gemisch gelb, nahm allmählich eine dunklere Farbe an und bei 170—180° C. entwickelten sich hellbraune Dämpfe, die sich am kälteren Teil des Gefässes zu durchsichtigen Tropfen verdichteten. Die Temperatur wurde nur bis zu 230° C. gesteigert und dieser Wärmegrad während einiger Zeit erhalten, was ohne Gefahr einer Explosion geschehen konnte. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmasse nach einander a, mit Aether, b, mit Alkohol und c, mit Wasser ausgezogen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb ein ganz geringer, unansehnlicher, angenehm riechender Rückstand, mit dem aber seiner Unbedeutendheit wegen keine Untersuchungen angestellt werden konnten; aus der

alkoholischen Lösung wurden geringe Mengen eines zunächst undeutlich krystallisierenden Körpers erhalten, die sich nach dem Reinigen als unverändertes α-Dinitrochlorbenzol herausstellten. Der in a und b ungelöst gebliebene Teil wurde vollständig von heissem mit Salzsäure angerührtem Wasser aufgenommen; beim Erkalten der Lösung schieden sich gelbe Nadeln ab, die sich durch den bei 114° C. liegenden Schmelzpunkt, sowie durch ihre sonstigen Eigenschaften unzweifelhaft als Dinitrophenol zu erkennen gaben.

Aus diesen wiederholt genau studierten Untersuchungen geht mit Sicherheit hervor, dass unter angegebenen Verhältnissen die Reaktion nicht in der erwarteten Weise verläuft, sondern dass das Kaliumnitrit unter Entwicklung roter Dämpfe einfach wie Kaliumhydrat in alkoholischer Lösung wirkt. Damit schien jedoch die Annahme nicht ausgeschlossen, es könnte vielleicht die Einwirkung unter anderen Bedingungen eintreten. Dementsprechend wurde ein ebensolches Gemisch, wie es zu letzterwähnten Versuchen diente, in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit auf 100—110° C. erhitzt. Aber auch hierbei konnte weder Druck in den Röhren, noch irgend ein neuer Körper bestätigt werden. Eben so wenig konnte eine Umsetzung beobachtet werden, als beide Substanzen — α-Dinitrochlorbenzol und Kaliumnitrit — in wässrig alkoholischer Lösung anhaltend gekocht wurden.

Von nicht günstigerem Erfolg waren die parallelen Versuche mit Nitrosilber begleitet. Vielleicht wäre nur zu bemerken, dass bei Anwendung dieses Reagens die Explosionen noch leichter und heftiger erfolgen. (Vergl. Meyer und Stüber. Berl. Ber. 1872. V. S. 205).

Während über die Einwirkung von α-Dinitrochlorbenzol auf primäre Aminbasen namentlich von C. Willgerodt eingehende Untersuchungen vorliegen, sind in der Litteratur Angaben über die Reaktion zwischen α-Dinitrochlorbenzol und sekundären sowie tertiären Aminbasen nicht enthalten. Die grosse Umsetzungsfähigkeit des α-Dinitrochlorbenzols mit Ammoniak und primären Aminen liess die Vermutung gerechtfertigt erscheinen durch Anwendung sekundärer oder tertiärer Basen neue Belege für früher aufgestellte Annahmen finden zu können.

Nachdem C. Willgerodt auf α-Dinitrochlorbenzol alkoholische Anilin- und Ammoniaklösung, Toluidin, Benzidin, Metanitranilin, Ox-Acet- und Carbamid hatte einwirken lassen (Berl. Ber. 1876. IX. S. 977. 1178. 1717), wobei er sich günstiger Erfolge zu erfreuen hatte, fasst er seine, durch die verschiedenen genau studierten Reaktionen begründeten Schlüsse in folgenden Sätzen zusammen:

„1. Die Umsetzung des α-Dinitrochlorbenzols mit den basischen Aminen geht, wie früher Clemm, sowie Engelhardt und Latschinoff gezeigt haben, schon in der Kälte vor sich; es erfordert dabei 1 Molekül α-Dinitrochlorbenzol stets 2 Moleküle einer einsäurigen Base.

2. Mit dem Verschwinden der basischen Eigenschaften der Amine, durch den Eintritt von Nitroylradicalen, vermindert sich ihre Umsetzungsfähigkeit mit dem α-Dinitrochlorbenzol. Die Umsetzung kann aber durch eine dem Process sonst unschädliche Base, wie Magnesia usta, durch Wärme und Druck begünstigt und eingeleitet werden.

3. In allen Fällen ist der Umsetzungsprocess ein wechselseitiger Substitutionsprocess. Das Amin wird dinitrophenylirt und der aus demselben sich abscheidende Wasserstoff verbindet sich mit dem Chlor des Dinitro-

chlorbenzols zu Salzsäure, die sich mit der überschüssigen Base zu entsprechenden salzsauren Salzen vereinigt.

4. Die basischen Eigenschaften der Amine begünstigen und verursachen die leichte Beweglichkeit des Chloratoms ebenso, wie die elektronegativen Nitroylgruppen des α-Dinitrochlorbenzols.

5. Alle bis jetzt von mir untersuchten Amine haben durch Aufnahme des dinitrirten Radicals ihren basischen Charakter vollständig verloren."

Das α-Dinitrochlorbenzol würde also nach diesen Folgerungen von C. Willgerodt in den Reaktionen mit Aminbasen nicht in gleicher Weise wirken wie die Halogenverbindungen fetter Alkyle, insofern nicht, als z. B. bei der Einwirkung von Jodaethyl auf Aminbasen eine Addition der Halogenverbindung in Gestalt zweier einwertiger Reste (Jod und Aethyl) an das fünfwertig gewordene Stickstoffatom eintrat. Als notwendig geht diese Auffassung C. Willgerodts aus seinen Versuchen allerdings noch nicht hervor, man könnte vielmehr mit selbem Recht annehmen, dass bei der Umsetzung zwischen α-Dinitrochlorbenzol und Anilin z. B. in erster Reihe in der That nur eine einfache Addition des Chloratoms aus dem α-Dinitrochlorbenzol an das Stickstoffatom des Anilins einträte, also primär die Verbindung:

$$C_6 H_5 NH_2 C_6 H_3 (NO_2)_2 Cl.$$

entstände, welche aber sofort, da dem Dinitrophenylanilin keine, oder doch nur sehr schwach basische Eigenschaften zugeschrieben werden können, durch Anilin unter Bildung des salzsauren Salzes zerlegt würde.

Eine endgültige Entscheidung, ob das α-Dinitrochlorbenzol die Fähigkeit hat, sich zu addieren — als Chlor und Dinitrophenyl — konnte am sichersten aus seiner Umsetzungsfähigkeit mit tertiären Aminen zu erwarten

sein, und zwar mussten diese möglichst einfacher Natur sein, um schwierigere Vorgänge ausgeschlossen erscheinen zu lassen.

Zu diesem Zweck schien sich das nach der Skraupschen synthetischen Methode leicht darstellbare

Chinolin

zunächst zu empfehlen und zwar wurde zu den folgenden Versuchen nur das nach dieser Methode erhaltene Öl verwendet.

Bei den einleitenden Vorversuchen, die in erster Linie die Verhältnisse kennen lehren sollten, unter denen eine etwaige Umsetzung beider Körper am besten erfolgt, wurde zunächst reines α-Dinitrochlorbenzol in einem gut getrockneten Gefäss mit Chinolin vom Siedepunkt 238° C. übergossen. Sofort färbt sich das letztere rot, löst in der Kälte wenig, bei Anwendung von Wärme aber alles im Gefäss befindliche α-Dinitrochlorbenzol auf. Anfangs wurde das Gemisch stets längere Zeit im Oelbade auf 160—180° C. erhitzt, es zeigte sich jedoch diese hohe Temperatur bald als unnötig, da die Einwirkung bereits in der Kälte stattfindet, wenn beide Reagentien in alkoholischer Lösung in zugeschmolzenen Glasröhren oder anderen luftdicht verschlossenen Gefässen sich selbst überlassen bleiben, wobei durch nachheriges Erhitzen des Reaktionsgemisches kaum eine bemerkbare weitergehende Umsetzung erzielt wird. Am schnellsten und bequemsten geht jedoch die Einwirkung vor sich, wenn man beide Körper mit nur wenig Alkohol einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dort erkalten lässt. Die ganze Flüssigkeit erstarrt krystallinisch in roten Nadeln, welche nach dem Reinigen und Umkrystallisieren aus Alkohol, Aether oder Eisessig bei 152° C. schmelzen. Man kann

die Verbindung auch aus der alkoholischen Lösung mit Wasser ausfällen; diese Reinigungsmethode bietet aber mancherlei Schwierigkeiten, da es ganz auf die Stärke der Lösung ankommt, ob man den Körper durch Wasser als Öl oder in krystallinischem Zustande ausfällen kann. Schüttelt man die den Körper als Öl enthaltende wässrig-alkoholische Lösung mit Aether, so nimmt dieser das Öl vollständig auf und hinterlässt es beim Verdunsten meist in krystallinischem Zustande.

Die aus einer alkoholischen Lösung abgeschiedene Krystallmasse war jedoch nicht einheitlich, sondern enthielt wesentlich noch in Wasser lösliches, salzsaures Chinolin. War es schon auffallend, dass die Ausbeute an neuem Körper je nach dem, von verschiedenen Darstellungen herrührenden, Chinolin eine sehr wechselnde war, so musste es noch mehr verwundern, dass der rote Körper nicht erhalten werden konnte, als anilinfreies Chinolin aus der Fabrik von Kahlbaum, welches mit Calciumhypochlorit keine Färbung gab, verwendet wurde. Es konnte der Entstehung dieses roten Körpers mithin nur eine Verunreinigung durch Anilin des aus diesem dargestellten Chinolins zu Grunde gelegt werden.

Der Annahme, dass vorliegender rote Körper nur aus der Umsetzung von α-Dinitrochlorbenzol mit, im Chinolin enthaltenem, Anilin hervorgegangenes Dinitrophenylanilin sein könne, widersprach der Umstand, dass der Schmelzpunkt des mehrmals gereinigten und umkrystallisierten Produktes unverändert bei 152° C. blieb, während das Dinitrophenylanilin bei 156° C. in den flüssigen Zustand übergeht. Man musste es demnach mit einem Gemenge zu thun haben, welches aus Dinitrophenylanilin und Dinitrophenyltoluidin (letzteres entstanden aus α-Dinitrochlorbenzol und dem als Verunreinigung im käuflichen Anilin enthaltenen Toluidin) bestand und durch Krystallisation

nicht zu trennen war. Diese Auffassung wird durch folgende, mit der bei 152° C. schmelzenden Substanz ausgeführte Analysen bestätigt.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat lieferten:

I. 0,1075 Gr. 0,2225 Gr. CO_2 entsprechend 0,06081...Gr. C. und 0,0405 Gr. H_2O entsprechend 0,045 Gr. H = 56,4481% C. 4,101% H.

Weil nun diese Analyse einen so grossen Unterschied mit den theoretischen Zahlen ergab, wurde der bereits dreimal aus Alkohol umkrystallisierte Körper nochmals in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt, wiederum aus Alkohol gereinigt und dann bis zum gleich bleibenden Gewicht getrocknet. Der so vorbereitete Körper gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

II. 0,196 Gr. lieferten 0,41028 Gr. CO_2 = 0,111895 Gr. C. und 0,072 Gr. H_2O = 0,008 Gr. H oder: 57,08622% C. 4,0811% H.

Endlich wurde noch eine dritte Analyse mit Substanz, welche durch Erhitzen im Luftbade auf 160° C. zum Schmelzen gebracht war, ausgeführt:

III. 0,8252 Gr. ergaben 1,717668 Gr. CO_2 = 0,46845 Gr. C. und 0,2864 Gr. H_2O = 0,031824 Gr. H, in Prozenten 56,768 C. 3,977 H.

Die ungewöhnlich grosse Menge der Substanz erklärt sich aus dem Umstande, dass der geschmolzene Körper ein wesentlich verschiedenes Volum einnimmt, als der sonst verwendete.

Man sieht, dass diese Zahlen zwischen den für Dinitrophenyl-anilin und -toluidin berechneten Werten liegen:

		Gefunden:		
für $C_{12}H_9N_3O_4$.	für $C_{13}H_{11}N_3O_4$	I.	II.	III.
C = 55,5%	C = 57,2%	56,4481 .	57,08622 .	56,768
H = 3,5%	H = 4,0%	4,101 .	4,0811 .	3,977

Es kann nach diesen Zahlen keinem Zweifel unterliegen, dass sich die geringen Spuren Toluidin aus dem zur Chinolin-Darstellung verwendeten Anilin nicht leicht entfernen lassen. In der That ist nach einer gütigen Mitteilung des Herrn Prof. Claus durch neuere im Freiburger Universitäts-Laboratorium angestellte Untersuchungen nachgewiesen, dass das nach Skraupscher Methode gewonnene Chinolin nur ungemein schwer ganz vollkommen frei von Anilin bez. Toluidin erhalten werden kann. Wenigstens wurde mit 15—20 mal rektificiertem Chinolin noch immer deutlich die Dinitrochlorbenzol-Reaktion auf primäre Amine erhalten: Entschieden ist diese Reaktion ein sicheres Mittel, nicht nur um die geringsten Spuren solcher primären Aminbasen im Chinolin oder anderen Präparaten nachzuweisen, sondern auch um diese zu entfernen.

Chinolin tritt mit α-Dinitrochlorbenzol nicht in Reaktion.

Nächst und neben diesen mit Chinolin ausgeführten Versuchen wurden Studien unternommen über die Reaktionsfähigkeit des α-Dinitrochlorbenzols gegenüber dem

Dimethylanilin.

Beide Körper wurden anfangs in trockenen Gefässen im Ölbade längere Zeit auf 160—180° erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich aus der dunkelrot gewordenen Flüssigkeit nach monatelangem Stehen dunkelgefärbte Nadeln ab, welche durch Abpressen zwischen Fliesspapier farblos wurden und erst weit über dem Schmelzpunkt des α-Dinitrochlorbenzols in den flüssigen Zustand übergingen. Schneller geht die Reaktion vor sich, wenn beide Körper in alkoholischer Lösung einige Zeit am Rückflusskühler

erhitzt werden. Aus der erkalteten, verdünnten Lösung scheiden sich dann schwach rot gefärbte Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisiert oder mit Wasser aus ihrer langsam abgekühlten alkoholischen Mutterlauge gefällt, bei 165—167° schmelzen. Sehr oft schlägt jeder Versuch fehl, den Körper zum Krystallisieren zu bringen, er scheidet sich selbst über Schwefelsäure unter der Luftpumpe stets als Öl ab, welches sich zwar in Alkohol, Aether oder Eisessig lösen lässt, aber nur immer als solches wieder erhalten wird. Die auf diese Weise dargestellte Verbindung erwies sich bei qualitativen Untersuchungen als chlorfrei und gab bei der Verbrennung Zahlen, welche zu einem Abkömmling des Dimethylanilins führen, welcher sich durch Ersetzung eines Methylrestes des letzteren durch Dinitrophenyl gebildet hat:

0,225 Gr. Substanz lieferten 0,4692 Gr. CO_2 = 0,12796 Gr. C = 56,88% C und 0,0931 Gr. H_2O = 0,01034 Gr. H = 4,551% H,

während sich für die Zusammensetzung des neuen Körpers der Dinitrophenylmethylanilin genannt werden kann, folgende Werte berechnen lassen: C = 57,14%, H = 4,03%.

In der wässrigen Mutterlauge wurde eine chlorhaltige Verbindung nachgewiesen, aus welcher durch Kaliumhydrat keine Base abgeschieden werden konnte. Nach dem von Claus und Rautenberg (Berl. Ber. 1881. XIV. 622) bei der Einwirkung von Bromamyl auf Dimethylanilin nachgewiesenen Vorgang, wonach sich die Umsetzung im Sinne folgender Gleichung vollzieht:

$2\ (C_6H_5N[CH_3]_2) + C_5H_{11}Br.$

$= C_6H_5N(CH_3)(C_5H_{11}) + C_6H_5NBr(CH_3)_3$

müsste diese Verbindung als quartäres Ammoniumchlorid aufgefasst werden. Es dürfte dann in vollkommener Übereinstimmung hiermit die Reaktion zwischen α-Dinitrochlor-

benzol und Dimethylanilin in dieser Weise stattgefunden haben:

$$2\ (C_6H_5N[CH_3]_2) + C_6H_3(NO_2)_2Cl = C_6H_5N(CH_3)C_6H_3(NO_2)_2 + C_6H_5NCl(CH_3)_3.$$

Vorstehend beschriebene Resultate waren im Manuskript dieser, bereits im Juni 1881 der philosophischen Fakultät zu Freiburg i. B. eingereichten, Dissertation niedergelegt. Das Studium der Reaktion wurde nicht fortgesetzt, einesteils da der eigentliche Zweck, zu dem die Untersuchungen in Angriff genommen, erreicht war, insofern mit Sicherheit festgestellt werden konnte, dass auch bei Einwirkung des α-Dinitrochlorbenzols auf das tertiäre Dimethylanilin eine einfache Addition nicht erfolgt, — andererseits weil inzwischen eine Dissertation von H. Leymann (Berlin 1881) erschien, in der Versuche beschrieben sind, die im wesentlichen denselben Zweck und das gleiche Ergebnis hatten, und sich von den hier erwähnten nur dadurch unterscheiden, dass Leymann zur Unterstützung der Reaktion Zinkchlorid anwendete.

Hinzuzufügen möchte nur das eine sein, dass aus der alkoholischen Lösung des Dinitrophenylmethylanilins auf Zusatz von Quecksilberchlorid ein in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisierendes Doppelsalz gefällt wird, dessen Schmelzpunkt jedoch nicht bestimmt werden kann, da es sich bereits beim Erhitzen auf 80—100° C. färbt und bei höherer Temperatur zersetzt. Sowohl hierdurch, wie auch durch sein Verhalten, beim Verbrennen am Platinspatel Funken nach Art der Nitrokörper von sich zu geben, unterscheidet sich dies Doppelsalz wesentlich von dem von O. Klein aus Dimethylanilin und Quecksilberchlorid dargestellten Dimethylanilinquecksilberchloridchlorhydrat —

$$HgCl_2(C_6H_5N[H_3C]_2HCl)_2$$

— welches ohne jede Zersetzung den unveränderlichen

Schmelzpunkt bei 149° C. besitzt. (Berl. Ber. 1877 XI. S. 743.) Interessant ist auch, dass beim Uebergiessen unseres Quecksilbersalzes mit conc. Salpetersäure eine rote, beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure eine tief blaue Färbung auftritt. Das Dinitrophenylmethylanilin bildet mit Leichtigkeit auch mit Zinnchlorür oder Platinchlorid entsprechende krystallinische Doppelsalze, welche jedoch nicht weiter untersucht wurden.

Als Amin mit nur noch schwach basischen Eigenschaften wird das

Methyldiphenylamin

aufgefasst. Es war anzunehmen, dass es mit *o*-Dinitrochlorbenzol unter den bei anderen Aminen angewendeten Verhältnissen auch reagieren würde.

Werden beide Reagentien in trockenem Gefäss im Ölbade auf 160—180° erhitzt, dann erhält man aus der erkalteten, monatelang stehen gebliebenen Lösung lange, feine Nadeln, deren Schmelzpunkt zwischen 170 – 180° liegt. Es gelingt nur unter gewissen Bedingungen, die jedoch nicht weiter verfolgt werden konnten, geringe Spuren des krystallinischen Körpers zu gewinnen, die aber so winzig waren, dass nicht einmal der Schmelzpunkt genau bestimmt werden konnte. Dass aber eine Reaktion, bez. Umsetzung stattgefunden hat, geht daraus mit Sicherheit hervor, dass sich aus der alkoholischen Lösung beider zur Einwirkung gebrachten Körper — nachdem selbe erhitzt war — auf Zusatz von Quecksilberchlorid ein in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisierendes Doppelsalz abscheidet, welches sich bei einigem Stehen bereits in der Mutterlauge blaugrün färbt und zu keiner Bestimmung zu verwenden ist. Es brennt am Platinspatel unter der Erscheinung deutlichen

Funkensprühens. Versuche aus der alkoholischen Lösung den Körper mit Wasser zu fällen hatten keinen Erfolg: stets schied sich nur ein gefärbtes, durch nichts zum Krystallisieren zu bringendes Öl ab. Leymann, der ebenfalls mit Methyldiphenylamin und α-Dinitrochlorbenzol zu arbeiten versuchte ist es nicht gelungen, bei dem Versuch zu einem fassbaren Ergebnis zu gelangen; er glaubt auch, dass vielleicht die geringe Basicität des Methyldiphenylamins die Ursache dieses Misserfolges sein möchte. Letztere Auffassung wird durch die Thatsache unterstützt, dass auch

Diphenylamin

mit α-Dinitrochlorbenzol keine Umsetzung ergiebt. Die bei diesen Versuchen gemachten Erfahrungen stimmen mit denen Leymanns überein; das Nichtreagieren des α-Dinitrochlorbenzols dem Diphenylamin gegenüber ist geradezu auffallend, da ja in letzterem ein Ammoniakwasserstoff zur Bildung von Chlorwasserstoffsäure zur Verfügung steht. Es dürfte kaum zweifelhaft sein, dass die gewünschte Bildung von Dinitrotriphenylamin durch Zusatz eines basisch reagierenden Körpers wie Mn $(OH)_2$ zu erreichen sein wird.

Im Freiburger Universitäts-Laboratorium inzwischen unternommene Studien werden Aufschluss über diese Reaktion geben.

Zu erwähnen ist noch, dass auch mit Chinaalkaloïden die Umsetzungsfähigkeit des α-Dinitrochlorbenzols geprüft wurde, es mögen jedoch nur die mit

Cinchonin

angestellten Versuche im folgenden noch kurz beschrieben werden.

Cinchonin und α-Dinitrochlorbenzol wurden gut getrocknet in, von jeder Spur Feuchtigkeit befreitem, Gefäss auf höhere Temperatur erhitzt. Hierbei färbt sich die

Masse braun und verkohlt unter Entwickelung hellbrauner, sehr stechend riechender Dämpfe. Lässt man die Einwirkung nicht so weit gehen und behandelt die gleichmässig braun gewordene, dicke Flüssigkeit mit heissem Alkohol, so erhält man beim Eindunsten dieser Lösung nebeneinander unverändertes α-Dinitrochlorbenzol und Cinchonin. Erhitzt man beide Reagentien in alkoholischer Lösung längere Zeit am Rückflusskühler, lässt dann erkalten und krystallisieren, so bleiben auch hierbei stets die unveränderten, unter diesen Bedingungen nicht zur Wechselwirkung gekommenen, Körper zurück. Selbst beim Erhitzen beider Ingredientien in zugeschmolzenen Röhren auf höhere Temperatur konnte eine Einwirkung nicht festgestellt werden.

Das α-Dinitrochlorbenzol zeigt also den Chinaalkaloïden gegenüber auch keine Umsetzungsfähigkeit.

Im allgemeinen geht aus vorstehend beschriebenen Versuchen hervor, dass das α-Dinitrochlorbenzol nicht fähig ist, analog den fetten Alkülhalogenüren mit Ammoniumbasen Additionsprodukte zu liefern. Die von Willgerodt (S. 15) aufgestellte Annahme, die Einwirkung des α-Dinitrochlorbenzols auch auf primäre Amine beruhe immer auf einer doppelten Umsetzung unter Bildung des salzsauren Salzes der Base, ist richtig. Allein der Versuch mit Dimethylanilin lehrt, dass nicht immer ein Wasserstoffatom zur Chlorwasserstoffsäure-Bildung vorhanden sein braucht, sondern unter Umständen auch ein leicht beweglicher Alkylrest mit dem Chloratom zusammentreten und dieses Alkylchlorür zur Bildung eines quartären Ammoniumchlorids dienen kann. Immer aber ist das Vorhandensein eines basischen Körpers notwendig, um die Reaktion des α-Dinitrochlorbenzols hervorzurufen.

Im Anschluss an die oben erwähnten Untersuchungen seien anhangsweise noch einige Versuche kurz beschrieben, welche mit dem aus α-Dinitrochlorbenzol und Anilin leicht darstellbaren Dinitrophenylanilin in betreff der durch Reduktion aus demselben entstehenden Produkte unternommen wurden.

Das Dinitrophenylanilin wurde zuerst von Clemm 1869 (Journ. pr. Chem. 108. S. 319) und später von C. Willgerodt (Berl. Ber. 1876. IX. S. 978) dargestellt. Letzterer erhielt es bei Einwirkung von α-Dinitrochlorbenzol auf eine alkoholische Schwefelwasserstoff-Anilinlösung. Hierbei entstehen hauptsächlich zwei Körper, von denen der in Alkohol löslichere das α-Dinitrophenylanilin ist, welches gelbrote, ziemlich lange, bei 156° C. schmelzende Nadeln bildet. Derselbe Verfasser giebt noch andere Darstellungsweisen an: Durch Umsetzung von Carbanilid mit α-Dinitrochlorbenzol (Berl. Ber. 1877. X. 1689), und Kochen von α-Dinitrochlorbenzol mit Sulfocarbanilid in alkoholischer Lösung (Berl. Ber. 1878. XI. 432). Dieselbe Zusammensetzung, nämlich C_{12} H_9 N_3 O_4 hat ein offenbar von obiger Verbindung verschiedener, aus dem Diphenylamin dargestellter, Dinitrodiphenylamin genannter Körper, welcher schon in 1864 (Ann. Chem. Pharm. 132. 160) von A. W. Hofmann, als aus den Nitrierungsprodukten des Benzoyldiphenylamins durch Behandeln selber mit Kalilauge erhalten, angegeben ist.

Dieselbe Verbindung hat später O. N. Witt (Berl. Ber. 1878. XI. 756) aus Diphenylnitrosaminen durch Nitrieren und Zersetzen des Nitrokörpers mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge erhalten: Die in Alkohol löslichen, dunkelgelben Nadeln schmelzen nach seiner Angabe bei 214° Daneben ist von O. N. Witt dann noch ein drittes Isomeres als in Methylalkohol unlöslicher Körper dargestellt, welcher bei 211° C. schmilzt.

F. Michel endlich glaubt das zweite Isomere bei der Behandlung seiner Nitroacetyldiphenylamin-Derivate mit alkoholischer Kalilauge erhalten zu haben. Untersucht hat er seine Produkte nicht (F. Michel. Inaug. Diss. Freiburg 1881).

O. N. Witt und R. Nietzki haben mit den beiden, aus Diphenylnitrosaminen erhaltenen, Dinitrodiphenylaminen Reduktions-Versuche ausgeführt (Berl. Ber. 1879. XII. S. 1399 f. f) und sind damit meist zu gut krystallisierenden Körpern, die sich leicht reinigen und analysieren liessen, gelangt. Die gleichen Reduktions-Versuche wurden mit dem aus α-Dinitrochlorbenzol und Anilin leicht darstellbaren, bei 156° C schmelzenden Isomeren, das man seiner unsymmetrischen Struktur nach wohl am richtigsten als Dinitrophenylanilin bezeichnet unternommen.

Nach der von Witt und Nietzki angegebenen Vorschrift wurde zunächst Dinitrophenylanilin in Eisessig gelöst und unter Erwärmen nach und nach Zinkstaub eingetragen. Bei jedesmaligem Zusatz nimmt die Lösung stets eine dunkelrote Farbe an, die beim Erhitzen bald verschwindet, aber in der erkalteten Flüssigkeit immer wieder in wechselnder Schattierung auftritt. Es ist nicht unbedingt nötig, Eisessig zur Lösung zu verwenden, da gewöhnliche Essigsäure auch schon dieselben Dienste leistet. Um eine möglichst grosse Menge Dinitrophenylanilin zur Reduktion bringen zu können, wurde in eine geräumige Kochflasche dieses und Zinkstaub abwechselnd eingetragen, nachdem schon vorher ein grösserer Teil des zu reducierenden Körpers in Essigsäure gelöst war. Um zu untersuchen, welche Bedingungen für die Einwirkung die vorteilhaftesten wären, wurden Dinitrophenylanilin und Zinkstaub in einem Mörser innig verrieben, das Gemisch in einen Kolben geschüttet und allmählich mit Essigsäure übergossen, während man von aussen gut kühlte. Hierbei findet aber stets eine so

starke Wärmeentwickelung statt, dass der Kolben fast jedesmal zerspringt. Es musste daher ratsam erscheinen, den zuerst beschriebenen Weg zu verfolgen, man erhält hierbei unter Anwendung der nötigen Vorsichtsmassregeln in der That ein verhältnismässig günstiges Ergebnis.

Nachdem man die essigsaure Lösung hat erkalten lassen — wobei stets die oben erwähnte hellere oder dunkelere Farbe auftritt — filtriert man nötigenfalls vom rückständigen Zinkstaub ab und versetzt nach und nach das gut gekühlte Filtrat unter Umrühren der Flüssigkeit mit conc. Ammoniak. Nach einiger Zeit, wenn die bei der Neutralisation heiss gewordene Flüssigkeit allmählich erkaltet ist, fällt ein mehr oder weniger grau, rot, braun, ja sogar mitunter himmelblau gefärbter, pulveriger Niederschlag aus, der leicht durch Absaugen mit der Luftpumpe trocken erhalten werden kann. Aus dem Filtrat kann mit Ammoniak eine weitere Menge des reducierten Körpers ausgefällt werden.

Witt und Nietzki geben an, die mit Zinkstaub erwärmte Lösung mit Wasser auszuziehen, dann mit Alkali zu übersättigen und mit Aether zu schütteln. Dies Verfahren erwies sich aber bei den mit Dinitrophenylanilin angestellten Versuchen als ein sehr unangenehmes, da bei dieser Behandlung stets sehr störende Emulsionen auftraten. Auch empfiehlt es sich deshalb nicht, überhaupt mit Aether zu schütteln, weil nur geringe Mengen des Körpers von ihm aufgenommen werden. Der durch Ammoniak gefällte Niederschlag ist in keinem Mittel vollständig löslich, konnte auch unter keinen Umständen krystallinisch erhalten werden. Es wurde deshalb versucht, durch Behandeln mit Essigsäureanhydrit eine Acetylverbindung darzustellen, von der zu hoffen war, dass sie vielleicht als krystallisierender Körper leichter in reinem Zustand erhalten werden könnte.

Der Niederschlag löst sich leicht in Essigsäureanhydrit mit roter Farbe auf: Es hinterbleibt aber beim Verdunsten dieser Lösung stets wieder eine amorphe Masse, welche zwar in Alkohol löslich, aber nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Um die Bedingungen für die Bildung des vermuteten Acetylderivates möglichst günstig zu stellen und dabei jeden störenden Nebenvorgang auszuschliessen, wurde bei folgenden Versuchen zu der, mit Zinkstaub bis zur vollständigen Farblosigkeit behandelten, Lösung des Dinitrophenylanilin vorsichtig Acetylchlorid hinzugesetzt. Nach Beendigung der meist sehr stürmisch verlaufenden Einwirkung wurde die mit Wasser verdünnte Lösung filtriert und das Filtrat mit conc. Ammoniak versetzt; dabei schieden sich aber nur Spuren eines farblosen Niederschlages ab, der von Aether aufgenommen wurde, aber beim Verdunsten dieses in so geringer Menge hinterblieb, dass der Gedanke, damit auch nur den kleinsten Versuch machen zu wollen, sofort aufgegeben werden musste. Der Versuch wurde wiederholt mit grösseren Mengen ausgeführt, aber niemals konnte eine zu Bestimmungen genügende Vielheit der etwaigen Acetylverbindung erhalten werden.

Ueberhaupt zeigt das α-Dinitrophenylanilin bei diesen Reduktionsversuchen ein ganz anderes Verhalten, als für seine Isomeren von Witt und Nietzki angegeben ist. Während diese wenigstens zum Teil gut krystallisierende Verbindungen lieferten, konnten die aus jenem dargestellten Körper nicht einmal einheitlich, geschweige denn rein erhalten werden.

Da man glaubte voraussetzen zu dürfen, dass der durch Ammoniak gefällte Körper wenigstens schwach basische Eigenschaften zeigen würde, wurde zu einer alkoholischen Lösung desselben schwach saure Platinchloridlösung hinzugesetzt. Es fällt dadurch allerdings ein Platindoppelsalz

pulverförmig aus und zwar mit einer, für derartige Salze ungewöhnlichen, blauen Farbe; die mit dem, von verschiedenen Darstellungen herrührenden, Doppelsalz sehr zahlreich angestellten Analysen lieferten jedoch einerseits von einander so wesentlich abweichende Ergebnisse, andrerseits für das Verhältnis des Kohlenstoff- und Platin-Gehaltes so unerklärliche Zahlen, welche mit keiner hier zu erwartenden Verbindung in irgend eine Beziehung zu bringen waren, dass von weiterer Untersuchung dieses Körpers umsomehr Abstand genommen werden musste, als auch durch fraktionierte Fällungen des Platindoppelsalzes günstigere Erfolge nicht herbeigeführt werden konnten.

Es muss daher unterlassen werden, die ausgeführten Analysen im einzelnen anzuführen, es verdient erwähnt zu werden, dass allerdings einige Platinbestimmungen auf die Zahlen des Doppelsalzes eines Amidonitrophenylanilin folgender Formel $(C_6 H_5 NH C_6 H_3 NH_2 NO_2 HCl)_2 Pt Cl_4$ recht gut stimmen, denn gefunden wurden an Platin 22,63% und 23,2% während 22,73% obiger Formel entsprechen.

Auch andere von Witt und Nietzki bei ihren Versuchen angewandte Reinigungsmethoden hatten keinen besseren Erfolg. So wurde der durch Ammoniak gefällte Körper in reiner Schwefelsäure gelöst und mit Aether geschüttelt. Der beim Verdunsten hinterbleibende Rückstand war weder krystallinisch, noch einheitlich, denn auch die, mit der auf diese Weise behandelten Substanz, ausgeführten Analysen zeigten durchaus keine Übereinstimmung unter einander.

Bei allen Versuchen zeigte der reducierte Körper andere Eigenschaften, als sie von Witt und Nietzki an ihren Dinitrodiphenylamin-Derivaten beobachtet worden sind.

Um vielleicht auf andere Weise reine Produkte zu erhalten, wurde die Reduktion des Dinitrophenylanilin mit

Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung versucht. Zu dem Zweck wurde Dinitrophenylanilin in einem Gemisch von Alkohol und conc. Ammoniak — besser noch in alkoholischem Ammoniak — gelöst und in die Flüssigkeit bei Wasserbadtemperatur trockenes reines Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, während die verdampfende Flüssigkeit durch stets erneuten Zusatz von alkoholischem Ammoniak ersetzt wurde. Nachdem das Gaseinleiten einige Tage angedauert hatte, wurde die erkaltete Lösung vom ausgeschiedenen Schwefel und von dem nicht in Lösung gegangenen Dinitrophenylanilin abfiltriert und das Filtrat so lange mit reiner Salzsäure versetzt, als sich noch Schwefel ausschied. Das vom Schwefel befreite Filtrat wurde zur Trocknis verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit conc. Ammoniak versetzt. Nach einigem Stehen bildet sich ein mehr oder weniger gefärbter Niederschlag, der sich zum Teil in Alkohol mit roter Farbe löst, beim Verdunsten aber als amorphe Masse hinterbleibt. Die mit diesem Körper angestellten Verbrennungen ergaben keine Zahlen, aus denen auf die Zusammensetzung hätte geschlossen werden können. Man muss annehmen, dass sich auch bei diesem Verfahren Zwischenprodukte bilden, welche durch die gewöhnlichen Lösungsmittel nicht entfernt werden können.

Alle erhaltenen Reduktionskörper sind entschieden Farbstoffe. Es gelang jedoch trotz vieler verwendeter Mühe nicht, irgend eine oder die andere wirklich schöne und rein erscheinende Farbe daraus abzusondern.

Herr Prof. Dr. **A. Claus** zu Freiburg i. B. hat es sich stets angelegen sein lassen, mich bei meinen Versuchen mit liebenswürdiger Bereitwilligkeit durch Rat und That zu unterstützen. Ich statte Ihm, sowie Herrn Dr. **C. Willgerodt,** der mir aus dem reichen Schatz seiner Erfahrungen manche Belehrung hat zu Teil werden lassen, meinen aufrichtigen Dank ab.

Berlin SO., September 1881.